

RED DIAMOND AND PINK DIAMOND**Publication number:** JP6263418**Publication date:** 1994-09-20**Inventor:** SATO SHUICHI; SUMIYA HITOSHI**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES**Classification:****- international:** *C01B31/06; C30B31/20; C30B33/00; C01B31/00; C30B31/00; C30B33/00; (IPC1-7): C01B31/06***- European:** C01B31/06; C30B31/20; C30B33/00**Application number:** JP19930053959 19930315**Priority number(s):** JP19930053959 19930315**Also published as:**

EP0615954 (A)

Report a data error he**Abstract of JP6263418**

PURPOSE:To provide a red diamond and a pink diamond which have heretofore been not obtained in a conventional method. **CONSTITUTION:**The red diamond is $\geq 0.1\text{cm}^{-1}$ to $< 0.2\text{cm}^{-1}$ in absorption coefficient in 500nm 1b type nitrogen, $\geq 0.05\text{cm}^{-1}$ to $< 1\text{cm}^{-1}$ in absorption coefficient in 570nm absorption peak of N-V center and $\leq 0.2\text{cm}^{-1}$ in absorption coefficient in visible region of GRI center, H2 center, H3 center and H4 center. The pink diamond is $< 0.1\text{cm}^{-1}$ in absorption coefficient in 500nm of 1b type nitrogen and $\geq 0.005\text{cm}^{-1}$ to $< 0.3\text{cm}^{-1}$ in absorption coefficient in 570nm of N-V center.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-263418

(43) 公開日 平成6年(1994)9月20日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 1 B 31/06

識別記号

Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-53959

(22) 出願日 平成5年(1993)3月15日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 佐藤 周一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54) 【発明の名称】 赤色ダイヤモンドおよび桃色ダイヤモンド

(57) 【要約】

【目的】 従来得られなかった赤色ダイヤモンドまたは桃色ダイヤモンドを提供する。

【構成】 赤色ダイヤモンドは、I b型窒素の500 nmにおける吸収係数が 0.1 cm^{-1} 以上 0.2 cm^{-1} 未満であり、N-Vセンターの吸収ピーク570 nmにおける吸収係数が 0.05 cm^{-1} 以上 1 cm^{-1} 未満であり、GR1センター、H2センター、H3センターおよびH4センターの可視域における吸収係数が 0.2 cm^{-1} 以下である。桃色ダイヤモンドは、I b型窒素の500 nmにおける吸収係数が 0.1 cm^{-1} 未満であり、N-Vセンターの吸収ピーク570 nmにおける吸収係数が 0.005 cm^{-1} 以上 0.3 cm^{-1} 未満である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 I b型窒素の500nmにおける吸収係数が 0.1 cm^{-1} 以上 0.2 cm^{-1} 未満であり、N-Vセンターの吸収ピーク570nmにおける吸収係数が 0.05 cm^{-1} 以上 1 cm^{-1} 未満であり、GR1センター、H2センター、H3センターおよびH4センターの可視域における吸収係数が 0.2 cm^{-1} 以下である、赤色ダイヤモンド。

【請求項2】 硼素含有量が 1×10^{18} 原子/ cm^3 以下である、請求項1に記載の赤色ダイヤモンド。

【請求項3】 請求項1に記載の赤色ダイヤモンドをブリリアントカットした装飾用赤色ダイヤモンド。

【請求項4】 I b型窒素の500nmにおける吸収係数が 0.1 cm^{-1} 未満であり、N-Vセンターの吸収ピーク570nmにおける吸収係数が 0.005 cm^{-1} 以上 0.3 cm^{-1} 未満である、桃色ダイヤモンド。

【請求項5】 硼素含有量が 5×10^{17} 原子/ cm^3 以下である、請求項4に記載の桃色ダイヤモンド。

* 【請求項6】 請求項4に記載の桃色ダイヤモンドをブリリアントカットした装飾用桃色ダイヤモンド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、たとえば装飾用途に適した赤色ダイヤモンド、桃色ダイヤモンドおよびそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、着色ダイヤモンドを次のように得ていた。すなわち、天然原石に電子線を照射し、その後真空中でアニーリングを行なうことによって、天然原石中に各種のカラーセンターを作製し、着色していた。カラーセンターは、結晶中の窒素と、電子線照射で生じた格子欠陥とがアニーリングによって結合して形成されるものである。格子欠陥単独よりなるカラーセンターもある。カラーセンターの種類は、窒素の凝集形態によって決まる。各カラーセンターと色との関係を表1に示す。

【0003】

【表1】

項目 セン ター名	カラーセンターの 結合状態	カラー センターの色
H3 センター	1対窒素と 格子欠陥との結合	黄色
H4 センター	2対窒素と 格子欠陥との結合	黄色
N-V センター	孤立窒素と 格子欠陥との結合	紫色
GR1 センター	格子欠陥	青緑色
N3 センター	3個窒素の結合 (天然に存在)	淡黄色

表1に示した各カラーセンターの作製方法およびそれらの特性については、Reports on Progress Physics, John Walker, 第42巻, 1979年「ダイヤモンドの吸光と発光」に記載されている。また、カラーセンター作製後にダイヤモンドが実際に呈する色は、表1に示したカラーセンターの色にダイヤモンド原石のオリジナルの色と

40 を重ね合せた色となる。

【0004】天然ダイヤモンド原石のオリジナルの色は、表2のように分類される。

【0005】

【表2】

項目 ダイヤモンドの分類	原石の色	窒素の存在形態				天然中の 存在割合
		孤立窒素	1対窒素	2対窒素	3個窒素	
II a	透明無色	無	無	無	無	1%
I a	透明無色	無	有	有	無	10%
	淡黄色	無	有	有	少	90%
	黄色	有	有	有	有	
	褐色	多	有	有	多	
II b	青色	無 (Bを含有)	無	無	無	略0%
I b	明るい黄色	有	無	無	無	0.2%

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の方法では、天然ダイヤモンドまたは合成ダイヤモンドにカラーセンターを作製しても、赤色または桃色を呈するダイヤモンドを得ることができなかった。天然に産出されるカラーダイヤモンドの中には、ごく稀に桃色を呈するものがあるが、供給量、金額の点から事実上その入手が困難であった。赤色ダイヤモンドに関しては、天然には全く産出されず、存在していなかった。

【0007】従来、合成ダイヤモンドまたは天然ダイヤモンドを赤色または桃色に着色できなかった理由を、以下に記載する。

【0008】① どのような種類のカラーセンターを選択し、またその濃度（吸収係数）をどの範囲に設定すべきかが不明だったこと。

【0009】② ベースとなる原石の色を何色とすべきかが不明だったこと。

③ どのような製造条件が必要かが不明だったこと。

【0010】本発明の目的は、従来実質上存在していなかった赤色ダイヤモンドまたは桃色ダイヤモンドを提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、赤色ダイヤモンドまたは桃色ダイヤモンドを製造するための方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段および作用効果】この発明によって得られる赤色ダイヤモンドは、以下の特徴を備える。

【0013】① I b型窒素の500 nmにおける吸収係数が 0.1 cm^{-1} 以上 0.2 cm^{-1} 未満である。

【0014】② N-Vセンターの吸収ピーク570 nmにおける吸収係数が 0.05 cm^{-1} 以上 1 cm^{-1} 未満である。

【0015】③ GR1センター、H2センター、H3センターおよびH4センターの可視域における吸収係数が 0.2 cm^{-1} 以下である。

【0016】この発明によって得られる桃色ダイヤモンド

ドは、以下の特徴を備える。

① I b型窒素の500 nmにおける吸収係数が 0.1 cm^{-1} 未満である。

【0017】② N-Vセンターの吸収ピーク570 nmにおける吸収係数が 0.005 cm^{-1} 以上 0.3 cm^{-1} 未満である。

【0018】本件発明者らは、赤色ダイヤモンドまたは桃色ダイヤモンドを得るためには、カラーセンターとしてN-Vセンターを用い、その濃度を極めて低くすることが必要であることを見出した。

【0019】また、本件発明者らは、ベースとなる原石の色は、桃色ダイヤモンドを得る場合には極力透明に近い方がよく、赤色ダイヤモンドを得る場合には黄色味を帯びている方がよいことを見出した。黄色味を帯びた原石としては、カラーセンターとしてN-Vセンターのみを作製するI b型窒素のみから形成される合成I b型ダイヤモンドが最適である。

【0020】最終的に得られるダイヤモンドの色と、N-Vセンターの吸収ピーク570 nmにおける吸収係数との関係を調査したところ、下記の結果が得られた。

【0021】① 桃色ダイヤモンドを得ようとする場合、吸収係数が 0.005 cm^{-1} 以上 0.3 cm^{-1} 未満であれば桃色となった。吸収係数が 0.005 cm^{-1} 未満であればほとんど透明となり、 0.3 cm^{-1} 以上であれば紫色となった。

【0022】② 赤色ダイヤモンドを得ようとする場合、吸収係数が 0.05 cm^{-1} 以上 1.0 cm^{-1} 未満であれば赤色となった。吸収係数が 0.05 cm^{-1} 未満であればベースとしての原石の色が目立つようになり赤色を呈さなくなり、また 1.0 cm^{-1} 以上であれば紫色を呈するようになった。

【0023】I b型窒素による吸収は、ベースとなる原石を黄色に着色する作用がある。この作用は、桃色ダイヤモンドを得る場合には不要であるので、I b型窒素の濃度は極力小さい方がよい。具体的には、桃色ダイヤモンドを得る場合には、I b型窒素の500 nmにおける吸収係数を 0.1 cm^{-1} 未満とする必要がある。この吸

収係数が 0.1 cm^{-1} 以上となれば、原石の色は黄色味を帯びてくるか、または赤色を呈するようになった。

【0024】赤色ダイヤモンドを得る場合には、N-V センターによって生じる色と、ベースとなる原石の黄色とを重ね合わせる必要がある。I b型窒素の 500 nm における吸収係数が 0.1 cm^{-1} 以上 0.2 cm^{-1} 未満であれば、最終的に得られるダイヤモンドの色は赤色を呈するようになった。この吸収係数が 0.1 cm^{-1} 未満であれば紫色または桃色となり、 0.2 cm^{-1} 以上では黄色味を帯びるようになった。

【0025】赤色ダイヤモンドの場合、可視域で他の吸収（GR1センター、H2センター、H3センター、H4センターによる吸収）が入ると、赤色に濁りが生じて鮮明感が減少する。鮮明感を維持するためには、この吸収係数が 0.2 cm^{-1} 以下であることが重要である。

【0026】ベースとなる原石に硼素が含まれていると、その原石に電子線または中性子線を照射した際、黒色のセンターができ、全体が黒ずんでしまう。そのため、桃色ダイヤモンドを得る場合には、硼素含有量を 5×10^{17} 原子/ cm^3 以下にするのが望ましく、赤色ダイヤモンドを得る場合には硼素含有量を 1×10^{18} 原子/ cm^3 以下にするのが望ましい。

【0027】上記赤色ダイヤモンドまたは桃色ダイヤモンドをブリリアントカットすれば、装飾用として適したものとなる。

【0028】上述の赤色ダイヤモンドは、以下の工程を経て製造される。

① I b型窒素の含有量が 1×10^{17} 以上 4×10^{18} 原子/ cm^3 未満であり、硼素含有量が 1×10^{18} 原子/ cm^3 以下である合成ダイヤモンド結晶を用意する工程。

【0029】② 前記ダイヤモンド結晶に $1 \sim 10\text{ MeV}$ のエネルギーで 2×10^{15} 以上 5×10^{16} 電子/ cm^2 以下の密度の電子線を照射する工程。

【0030】③ 電子線照射後に前記ダイヤモンド結晶を 10^{-1} Torr 以下の真空雰囲気中または不活性ガス雰囲気中において 600°C 以上 800°C 未満の温度で3時間以上アニーリングする工程。

【0031】電子線を照射する代わりに、 $2 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{17}$ 個/ cm^2 の密度の範囲内で中性子線を照射してもよい。

【0032】上述の桃色ダイヤモンドは、以下の工程を経て製造される。

① I b型窒素の含有量が 3×10^{16} 原子/ cm^3 以上 8×10^{17} 原子/ cm^3 未満であり、硼素含有量が 5×10^{17} 原子/ cm^3 以下である合成ダイヤモンド結晶を用意する工程。

【0033】② 前記ダイヤモンド結晶に $1 \sim 10\text{ MeV}$ のエネルギーで、 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18}$ 電子/ cm^2 の密度の電子線を照射する工程。

【0034】③ 電子線照射後に前記ダイヤモンド結晶を 10^{-1} Torr 以下の真空雰囲気中または不活性ガス雰囲気中において $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で3時間以上アニーリングする工程。

【0035】上記工程のうち、電子線を照射する代わりに、 $2 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{17}$ 個/ cm^2 の密度の範囲内で中性子線を照射してもよい。

【0036】所定含有量のI b型窒素と硼素とを含む合成ダイヤモンド結晶に対して、電子線または中性子線を照射することにより、結晶中に格子欠陥を作製する。その後、所定の温度範囲でアニーリングすれば窒素原子と格子欠陥とが結合しカラーセンターを作る。

【0037】赤色ダイヤモンドを製造する場合に、電子線照射密度を 2×10^{15} 以上 5×10^{16} 電子/ cm^2 以下としたのは、この範囲内であれば電子線照射によって格子欠陥を結晶全体にむらなく作れるからである。密度が上記範囲よりも低い場合には、格子欠陥濃度が低くなり所定濃度のカラーセンターを作ることができなくなる。一方、密度が上記範囲よりも大きい場合には、最終的に格子欠陥が残存し、灰色を呈するようになる。同様な理由で、電子線の代わりに中性子線を照射する場合には、その密度は $2 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{17}$ 個/ cm^2 の範囲とするのがよい。

【0038】桃色ダイヤモンドを製造する場合に、最適な電子線照射密度は $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18}$ 電子/ cm^2 の範囲である。電子線の代わりに中性子線を照射する場合には、その密度は $2 \times 10^{15} \sim 8 \times 10^{17}$ 個/ cm^2 の範囲内である。

【0039】赤色ダイヤモンドを製造する場合に、アニーリングの条件を 600°C 以上 800°C 未満の温度で3時間以上としたのは、この条件下であれば格子欠陥と窒素原子とを効率的に結合させ得るからである。アニーリングの温度が 600°C 未満である場合、またはアニーリングの時間が3時間未満である場合には、窒素原子と格子欠陥との結合が弱くなり、目的の色を作ることができない。一方、アニーリング温度が 800°C 以上の場合には、一旦できたカラーセンターが消滅してしまい、ダイヤモンドは紫色を呈するようになる。

【0040】同様な理由で、桃色ダイヤモンドを製造する場合のアニーリングの最適条件は、 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で3時間以上である。

【0041】 10^{-1} Torr 以下の真空雰囲気中または不活性ガス雰囲気中でアニーリングするのは、高温下でのダイヤモンドの酸化または黒鉛化を防止するためである。

【0042】こうして、この発明によれば、装飾用に適した赤色ダイヤモンドまたは桃色ダイヤモンドを得ることができる。

【0043】

【実施例】

実施例1

超高压装置を用いて、圧力5.5 GPaおよび温度1350℃の条件下で温度差法により種結晶上に0.6～0.8カラットのダイヤモンドを合成した。この合成に際し、溶媒としてFe-C-O-Al系合金を用い、Alの添加量を変化させることによって結晶中の窒素含有量を変化させた。また、合金構成材料として純度の異なるものを種々を選択することによって結晶中の硼素含有量を変化させた。

【0044】電子線照射に関しては、エネルギーが1 MeV、密度が 1×10^{18} 電子/cm²の条件で行なった。*

*アニーリングに関しては、Arガス雰囲気中で温度が1100℃、時間が3時間の条件で行なった。

【0045】合成した結晶を平板状に加工し、可視分光光度計で500nmにおけるIb型窒素の吸収係数および570nmにおけるN-Vセンターの吸収係数を測定した。また、結晶中の窒素含有量をESR装置で測定し、硼素含有量をSIMSで測定した。その結果を、表3に示す。

【0046】

【表3】

実験No.	1	2	3	4	5	6
N-V センター 吸収係数	0.003 (1/cm)	0.005 (1/cm)	0.1 (1/cm)	0.25 (1/cm)	0.3 (1/cm)	0.20 (1/cm)
Ib窒素 吸収係数	0.05 (1/cm)	0.05 (1/cm)	0.08 (1/cm)	0.1 (1/cm)	0.2 (1/cm)	0.09 (1/cm)
窒素含有量 (個/cm ³)	1.7×10^{16}	3×10^{16}	5×10^{17}	7×10^{17}	8×10^{18}	6×10^{17}
硼素含有量 (個/cm ³)	2×10^{17}	1×10^{17}	3×10^{17}	5×10^{17}	5×10^{17}	8×10^{17}
色	無色	淡い桃色	桃色	桃色	紫色	黒色の強い桃色
	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例

【0047】実験No. 2、3および4に該当するサンプルをブリリアントカットしたところ、桃色を呈した美しい装飾用ダイヤモンドになった。

【0048】実験No. 1～4のサンプルについては、N-Vセンターの存在のみが確認され、他のセンター(H2センター、H3センターおよびGR1センター)の存在はなかった。

【0049】電子線照射に代えて、 2×10^{15} 個/cm²の密度で中性子線の照射を行ない、同様の実験を行なったところ、同様の効果が得られた。

【0050】実施例2

40 超高压装置を用いて圧力5.4 GPa、温度1380℃の条件下で種結晶上に0.7～0.8カラットのダイヤモンドを合成した。溶媒としてFe-C-O-Al系合金を用い、Alの添加量を変化させることによって結晶中の窒素含有量を変化させた。

【0051】電子線の照射は、エネルギーが10 MeVで密度が 1×10^{15} 電子/cm²の条件で行なった。アニーリングは、 10^{-1} Torrの真空中で行なった。

【0052】窒素量および硼素量に関しては、実施例1と同一の方法で測定した。測定結果を表4に示す。

50 【0053】

【表4】

実験No.	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7
N-V センター 吸収係数	0.04 (1/cm)	0.05 (1/cm)	0.2 (1/cm)	0.9 (1/cm)	1.0 (1/cm)	0.2 (1/cm)	0.2 (1/cm)
I b 窒素 吸収係数	0.15 (1/cm)	0.10 (1/cm)	0.12 (1/cm)	0.18 (1/cm)	0.25 (1/cm)	0.22 (1/cm)	0.14 (1/cm)
他センター 吸収係数	0 (1/cm)	0 (1/cm)	0.05 (1/cm)	0.2 (1/cm)	0.1 (1/cm)	0.07 (1/cm)	0.01 (1/cm)
窒素含有量 (個/cm ³)	3×10^{17}	1×10^{17}	7×10^{18}	3.5×10^{18}	4×10^{18}	1×10^{18}	3×10^{18}
硼素含有量 (個/cm ³)	2×10^{17}	5×10^{17}	5×10^{17}	1.0×10^{18}	5×10^{17}	5×10^{17}	2.0×10^{18}
アニーリング 温度	900℃	600℃	700℃	790℃	800℃	900℃	700℃
色	淡い黄色	赤色	赤色	赤色	紫色	紫色	黒い赤色
	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例

【0054】実験No. 12～14のサンプルをブリリアントカットしたところ、赤色を呈した美しい装飾ダイヤモンドになった。

【0055】電子線の照射に代えて、 8×10^{17} 個/cm² の密度で中性子線を照射し、上記と同様に実験を行ったところ、同様の結果が得られた。